

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.02.034>

УДК 549.61 (477)

Г.О. Кульчицька, І.М. Герасимець, О.А. Вишневський, В.М. Бельський

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення

ім. М.П. Семененка НАН України

03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34

E-mail: kulchechanna@gmail.com

## МІНЕРАЛЬНІ ВКЛЮЧЕННЯ В КРИСТАЛАХ ЦИРКОНУ З ВЕЛИКОВИСКІВСЬКОГО СІЄНІТОВОГО МАСИВУ (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ)

Методами електронної мікроскопії та електронно-зондового рентгеноспектрального мікроаналізу досліджено твердофазові включення у кристалах циркону із сієнітів Великоvisківського масиву (Корсунь-Новомиргородський плутон). *Мета роботи* — з'ясування особливостей хімічного складу включень та умов їхнього захоплення кристалами циркону. У цирконі діагностовані включення флуорапатиту, калішпату, альбіту, кварцу, халькопіриту, REE-карбонатів, флуорбритоліту-(Ce), монациту-(Ce), а також Al-Fe-силікатної фази. Виявлено, що за винятком прото- й епігенетичних включень апатиту, усі мінеральні фази, діагностовані всередині кристалів циркону, належать до продуктів кристалізації законсервованого магматичного розплаву. Вони кристалізувалися дещо пізніше мінералу-господаря, що пояснює як більш низькотемпературні мінерали потрапили в циркон. Розмаїтий склад включень законсервованих розплавів свідчить про існування незмішуваності між силікатними розплавами — лейкократовим (салічним) і меланократовим (фемічним), а також між силікатними і сольовими розплавами. Незмішуваність існувала і на рівні макросистеми (у сієнітовій магмі), і на рівні мікросистеми (всередині кристалів циркону). Отримані дані дали змогу підтвердити висновки попередників про неоднорідність середовища кристалізації циркону з сієнітів плутону, доповнити їх та систематизувати. Набір мінеральних фаз із включень у цирконі частково відрізняється від мінерального складу великовисківських сієнітів, що робить мінеральні фази у кристалах перспективними для пошуку нових мінеральних видів.

*Ключові слова:* циркон, мінеральні включення, незмішуваність розплавів, Великоvisківський масив.

**Вступ.** Циркон ( $ZrSiO_4$ ) — належить до поширених в Україні мінералів. Він виявлений у всіх мінералогічних провінціях як типовий акцесорій магматичних, метаморфічних і осадових порід. Цирконове зруденіння приурочене до корінних масивів протерозойських лужних і сублужних порід Українського щита, прикладами яких є Яструбецький на Волині, Азовський і Жовтневий (Октябрський) у Приазов'ї. Наскрізний характер циркону дає змогу використовувати його типоморфні ознаки для порівняння геологічних об'єктів і визначення їхнього генезису.

За допомогою сучасних локальних фізичних методів дослідження речовини (EMPA, SEM,

TEM, SXRF, лазерна раман-спектроскопія, катодолюмінесценція тощо) можна виявляти не лише хімічну неоднорідність кристалів циркону, часто зональну, а й низку мінеральних фаз — включень у різних зонах кристала.

Мінеральні включення у цирконах із геологічних комплексів Українського щита неодноразово ставали об'єктом дослідження. Детально описані включення у кристалах циркону з лужних порід Приазовського мегаблоку [6], гранітоїдів і метаморфічних порід Брусилівської шовної зони [11], протерозойських пісковиків Білорівницької структури [2], з сієнітів Корсунь-Новомиргородського плутону [9] тощо. У кристалах виявлено включення різних мінералів, зокрема баделеїту, гранату, рутилу, апатиту, мінералів Th (торит, торіаніт), REE (аланіт-(Ce), монацит), а також графіту,

піроксенів, три- і диоктаедричних слюд, хлоритів, смектитів, лужних польових шпатів, карбонатів, сульфатів тощо. У світовій літературі повідомлялося про знахідки у кристалах циркону модифікацій  $\text{SiO}_2$  — коеситу і аморфного кремнезему [12, 14], мінералів Y (ксенотим-(Y), ітріаліт) [16] і навіть золота [13] та діаманту [15].

Відомо, що у магматичних породах циркон кристалізується одним із перших. Зазвичай його ідіоморфні кристали знаходять як включення у більш низькотемпературних мінералах спільного парагенезису. Залишається нез'ясованим як, навпаки, включення останніх потрапляють усередину кристалів циркону. Існування лише деяких із них можна пояснити розпадом твердих розчинів.

**Об'єктом** нашого дослідження стали кристали циркону з лужнопольовошпатових сієнітів на південній околиці Корсунь-Новомиргородського плутону. Невеликі тіла (найбільше —  $4,5 \times 2$  км) та жили цих сієнітів, що залягають серед гранітів Новоукраїнського масиву, умовно об'єднують у так званий Великовисківський масив [8]. Мінеральний склад великовисківських сієнітів досить простий (табл. 1). Головні породоутворювальні мінерали — анортотлаз-мікропертит, санідин-мікропертит, олівін (фаяліт), піроксен (геденбергіт), амфібол (гастінгсит), ільменіт, кварц (5–10 %). Акцесорні мінерали представлені цирконом, апатитом, чевкінітом, аланітом, бритолітом, флюоритом, бастнезитом тощо.

**Мета роботи** — дослідити мінеральні включення у кристалах циркону із сієнітів Великовисківського масиву, з'ясувати особливості хімічного складу включень та умови захоплення їх кристалом. Лужнопольовошпатовий склад сієнітів і наявність Zr-REE акцесорної мінералізації спричинили підвищений інтерес до цього масиву.

**Методи досліджень.** Із протоколів із різних тіл сієнітів відібрано 10 кристалів циркону різної форми, забарвлення і прозорості, що містили включення. На жаль, шагрєнева поверхня зрізів кристалів циркону в шліфах не дає змоги розрізнити включення у ньому за допомогою оптичного мікроскопа. Тверді включення вивчали за допомогою методів електронної мікроскопії та електроннозондового мікроаналізу. Після поліровки кристалів циркону у них виявлено 19 твердофазних включень, придатних для аналізу. Кристали досліджували в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) ім. М.П. Семененка НАН України з використанням електронного мікроскопа JSM-6700F, оснащеного EDS JED-2300 (прискорювальна напруга — 20 кВ, сила струму — 0,6 нА, локальність зонда — 1–2 мкм), і рентгенівського мікроаналізатора JXA-733 з енергодисперсійним спектрометром (прискорювальна напруга — 20 кВ, сила струму — 20 нА, локальність зонда — 1–3 мкм).

**Результати досліджень та їх обговорення.** У сієнітах Великовисківського масиву із акцесорних мінералів найчастіше трапляються циркон

Таблиця 1. Мінеральний склад сієнітів Великовисківського масиву і включень у цирконі сієнітів  
Table 1. Mineral composition of syenites and inclusions in zircon from syenites, Velyka Vyska massif

Клас мінералів	Мінерали сієнітів, за даними [7] з доповненнями	Тверді фази включень, за даними [9] з доповненнями
Сульфід	Пірит, молібденіт	Халькопірит
Оксиди і гідроксиди	Кварц, магнетит, ільменіт, гематит, гетит	Кварц, ільменіт
Силікати	Циркон, фаяліт, флуорбритоліт-(Ce), аланіт-(Ce), андрадит, піроксени (геденбергіт, піжоніт); амфібол (гастінгсит), залізна слюда (біотит), лужні польові шпати (анортотлаз-мікропертит, санідин-мікропертит, альбіт, мікроклін, ортоклаз), плагіоклази (олігоклаз-андезин), чевкініт, хлорит	Флуорбритоліт-(Ce), аланіт-(Ce), епідот, Fe-амфібол, анортотлаз, калішпат, альбіт
Фосфати	Флуорапатит	REE флуорапатит, монацит-(Ce)
Карбонати	Кальцит, сидерит, бастнезит	Кальцит, бастнезит-(Ce), паризит-(Ce)
Фториди і хлориди	Флюорит	Флюорит, галіт, сильвін, Fe-Tl-хлорид
Аморфні речовини		Скло лейкократове, скло меланократове

і апатит, рідше чевкініт, аланіт і бритоліт, дуже рідко флюорит і бастнезит. Циркон постійно міститься у породі, великих скупчень не утворює, тісно асоціює з апатитом та мінералами *REE*. Здебільшого кристали циркону або їх агрегати приурочені до периферії скупчень піроксену або амфіболу, так само як виділення чевкініту (в асоціації з аланітом, бритолітом та ільменітом), тоді як окремі дрібні кристалики циркону і чевкініту тяжіють до польовошпатових ділянок сієнітів [4]. Чевкініт, як правило, ізотропний, аланіт і бритоліт частково анізотропні. Усі виділення циркону анізотропні, однак перерізи з кольорами інтерференції високого порядку трапляються рідко. Плямисте забарвлення у схрещених ніколях може свідчити про неоднорідну структуру кристалів.

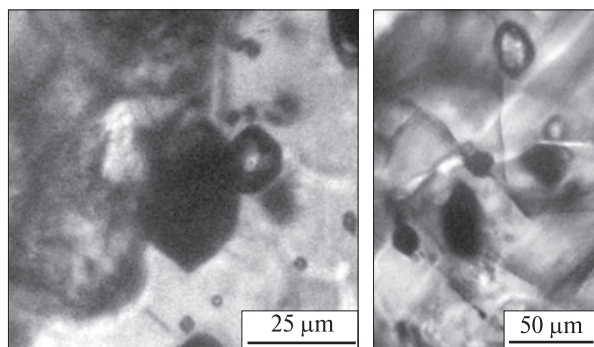


Рис. 1. Сингенетичні включення у цирконі, що мають форму негативного кристала мінералу-господаря, прозорі і непрозорі у прохідному світлі

Fig. 1. Syngenetic inclusions in zircon with negative crystal shapes of the host mineral, transparent and opaque in transmitted light

Кристали циркону досить розмаїто забарвлені. Прозорі індивіди — жовті та бузкові, напівпрозорі — переважно коричневих відтінків. Зазвичай розмір індивідів становить 0,1–0,3 мм уздовж [001], дуже рідко — 1–3 мм. Виділяють [9] кілька морфологічних типів кристалів циркону в лужнопольовошпатових сієнітах Великої Виски: 1) добре огранені поодинокі кристали дипірамідально-призматичного або короткопризматичного габітусу; 2) дрібні видовжені до голчастих кристали; 3) ще дрібніші, з викривленими гранями; 4) дрібні дипірамідальні. Трапляються також індивіди підково- і *L*-подібні, із заокругленими і розщепленими вершинами або одноголові [4]. Окрім того, простежується чітка тенденція спотворення форми кристалів від сієнітів з фаялітом, геденбергітом та ільменітом до сієнітів із амфіболом, біотитом або змінним олівіном.

Електронно-мікроскопічні дослідження показали наявність у цирконах різноманітних твердофазових включень розміром від кількох до 100 мкм. Як правило, кристали циркону незональні та містять небагато включень. У переважній більшості випадків у кристалах циркону виявлені включення декількох (зазвичай трьох-чотирьох) мінералів. Чітко діагностовано кварц, альбіт, калішпат, флуорапатит, аланіт, кальцит, епідот і халькопірит. Склад цих мінералів близький до стехіометричного. Калішпат майже завжди містить частку альбітового міналу, наближаючись до санідин-пертиту. Завдяки застосуванню методу мікрозондового аналізу вдалося зафіксувати включення

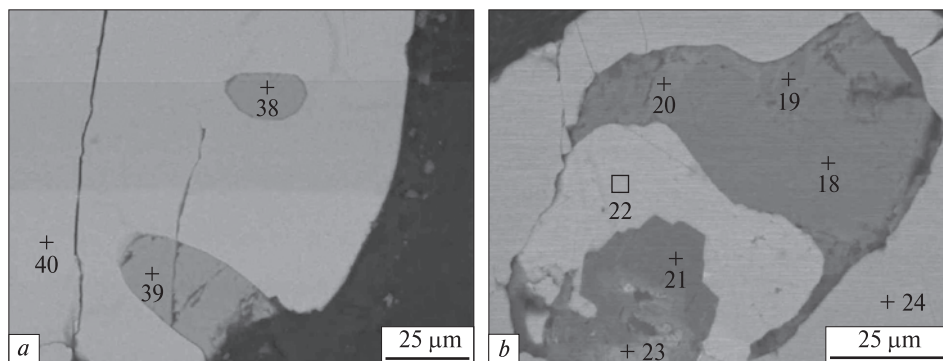


Рис. 2. Однофазові включення флуорапатиту (а) та багатофазове включення з флуорапатитом (б). Одне з однофазових включень має форму негативного кристала мінералу-господаря. BSE-зображення. Точки аналізу (відповідають номерам аналізів у табл. 3): 18–20, 38, 39 — апатит; 21 — епідот; 22 — халькопірит; 23 — аланіт; 24, 40 — циркон

Fig. 2. Single-phase inclusions of fluorapatite (a) and multiphase inclusion with fluorapatite (b). One of the single-phase inclusions has the negative crystal shape of the host mineral. BSE-images. Points of analysis (corresponds to the analysis numbers in Table 3): 18–20, 38, 39 — apatite; 21 — epidote; 22 — chalcopyrite; 23 — allanite; 24, 40 — zircon

Рис. 3. Зовнішня зона кристала циркону з сильно видовженим кристалом апатиту (внизу) та ексолюційними голчастими виділеннями апатиту (вгорі). Зображення у прохідному світлі

Fig. 3. The outer zone of the zircon crystal with very elongated apatite crystal (below) and exsolved needle-shaped segregations of apatite (on top). Image in transparent light



Таблиця 2. Результати мікрозондового аналізу\* включень фосфату в цирконі з сієнітів Великоvisківського масиву, мас. %  
Table 2. X-ray microprobe analysis\* of phosphate inclusions in zircons from syenites, Velyka Vyska massif, wt. %

Номер зразка	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	FeO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сума
178/865	0,00	0,00	1,77	8,27	35,20	0,35	40,55	0,26	0,16	2,20	6,76	2,67	0,00	98,20
172/860	0,00	0,77	0,82	0,00	44,49	0,00	53,41	0,00	0,01	0,29	0,09	0,12	0,00	100,00
205/840	0,00	0,00	0,51	4,74	33,39	0,00	47,86	0,00	0,18	3,07	5,89	1,83	0,00	97,47
205/840	3,68	0,00	1,03	5,37	32,04	0,00	45,51	0,00	0,25	3,17	6,94	2,01	0,00	100,00
205/840	12,52	0,00	1,17	3,12	31,49	0,00	41,58	0,00	0,24	2,68	5,45	1,43	0,33	100,00

Примітка. \*Мікроаналізатор JXA-733.

Note. \*Microanalyzer JXA-733.

ториту і Fe-Tl-хлориду — незареєстрованого виду, близького до лафоссаїту. Повідомляли також про знахідки у цирконах великовисківських сієнітів включень амфіболу, флюориту, кислого плагіоклазу, галіту, сільвіну, ільменіту, фосфат-силікату (бритоліту?), склуватої речовини тощо [9]. Відзначали, що амфібол збагачений на Cl, калішпат, сільвін і склувата речовина містять домішку Sb, залістий мінерал — домішку Tl, флюорит — домішки REE і P.

Форма і склад твердофазових включень також досить різноманітні. Одні мають форму, що збігається з формою негативного кристала циркону (рис. 1), в інших вона наближається до округлої чи овальної; трапляються також виділення неправильної форми зі згладженими виступами. Кількісно переважають округлі включення. Більшість твердих включень належать до багатофазових (полімінеральних) і представлені зростками кількох мінеральних фаз (альбіт + калішпат + кварц, кварц + альбіт, апатит + халькопірит). Включення різного складу часто містяться поряд, в одній зоні кристала, як сингенетичні утворення. Про включення, що мають форму негативного кристала циркону і складаються з двох і більше мінеральних фаз (кварц + амфібол, кварц + кальцит), повідомляли й раніше [9].

Включення, що мають форму негативного кристала мінералу-господаря, однозначно свідчать про те, що на момент консервації їхній вміст був рідким. Заокруглена форма включень також не суперечить такому висновку. З усією очевидністю це мав бути розплав, з якого пізніше всередині включення викристалізувалися мінерали. Таким чином, форма і склад багатофазових включень дають підстави інтерпретувати їх як включення закристалізованого розплаву.

У кристалах циркону не виявлено включень, які мали би форму, властиву жодному із діагностованих мінералів-включень, навіть у тих випадках, коли включення належить до мономінеральних. Виняток становлять включення апатиту, представлені трьома генетичними типами: син-, прото- та епігенетичними. Причому більшість включень апатиту концентрується у зовнішній зоні кристалів циркону. Кількісно переважають включення сингенетичного апатиту. Це дрібні мономінеральні виділення флуорапатиту овальної форми або у вигляді негативного кристала циркону (рис. 2, а), що утворилися внаслідок кристалізації фосфатного розплаву, близького за складом до апатиту. Апатит також входить до складу багатофазових включень. Показовою є знахідка



Таблиця 3. Результати мікрзондового аналізу\* твердих фаз у цирконі з сієнітів Великописківського масиву, мас. %  
 Table 3. Microprobe analysis\* of solid phases in zircon from syenites, Velyka Vyska massif, wt. %

Точка аналізу	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO
2	100,00													
3	66,71	18,01				15,29								
4	66,98	19,53					13,50							
6	33,91	15,54	49,34											
7			37,91**											
8	33,59	14,69	50,25											
9				50,07	46,80									
10				50,76	46,58									
11	41,29	9,73	48,25	0,73										
12	37,15	13,05	48,97	0,83										
18	1,13			48,58	45,39			1,58						
19	1,29			47,88	45,38			1,28						
20	3,99			44,93	42,50			4,01	2,21					
21	41,33	27,36	9,12	22,19										
22			29,89**											
23	37,79	18,08	15,28	11,09				11,79	5,96					
26			28,47**											
27	85,55	6,79	2,34				5,32							
28	48,43	10,33	39,59			1,66								
29	100,00													
30	100,00													
31				0,97				15,14	4,46	10,68				
32				10,37				6,84	5,36		3,63			
33	3,50			45,43	40,54			4,15						
35	45,48	6,46	46,45			1,60								
36			28,81**											
37	5,46			44,81	37,25			5,98	3,03					
38	6,51			41,83	36,16			7,64	3,68	4,17				
39	5,44			43,70	39,17			6,54	2,70	2,45				
41	4,60			44,98	39,04			5,55	3,04	2,76				
42	3,72			44,92	41,29			5,10	2,67	2,30				
43	66,08	19,25				11,24	3,42							
44	65,76	18,96				11,66	3,61							
46	65,78	18,9				14,32	1,01							
47	64,61	19,66				14,07	1,67							
48	65,88	19,96					14,20							
49	66,20	18,81				14,18	0,82							
50	65,83	18,95				14,29	0,93							
51	44,74	6,70	47,59	0,97										
52	66,71	19,88					13,40							
53	64,93	19,49				14,21	1,37							
54	65,3	18,76	1,29			13,43	1,22							
56	97,88	0,75	0,71			0,66								
57	50,09	4,87	42,33			2,71								
58			0,76	22,24										0,52
60	3,20			46,51	43,33			2,20						
61	45,52	7,46	44,78	0,75		1,49								
64	45,09	5,73	48,03			1,15								
65	5,82		7,74	5,56	15,42			29,54	14,73	11,39		4,11		
66	6,78		3,70	6,41	23,33			27,98	17,40	9,94		4,47		

Примітка. \* CEM JSM-6700F з ЕДС JED-2300; \*\* мас. %, Fe.

Note. \* SEM JSM-6700F with EDS JED-2300; \*\* mass. %, Fe.

	Cu	S	F	CO <sub>2</sub>	Σ	Імовірний мінерал
					100,00	quartz
					100,01	K-feldspar
					100,00	albite
		1,21			100,00	Al-Fe-silicate phase
	28,63	33,47			100,00	chalcopryrite
		1,46			99,99	Al-Fe-silicate phase
			3,14		100,01	fluorapatite
			2,67		100,01	fluorapatite
					100,00	Al-Fe-silicate phase
					100,00	Al-Fe-silicate phase
			3,33		100,01	fluorapatite
			4,17		100,00	fluorapatite
			2,36		100,00	fluorapatite
	32,09	38,02			100,00	epidote
					100,00	chalcopryrite
	33,55	37,08			99,99	allanite-(Ce)
					100,00	chalcopryrite
					100,00	quartz with admixture of Kfs
					100,01	Al-Fe-silicate phase
					100,00	quartz
					100,00	quartz
			6,55	62,18	99,98	bastnesite-(Ce)
			4,72	69,09	100,01	parisite-(Ce)
			6,38		100,00	fluorapatite
					99,99	Al-Fe-silicate phase
	33,02	38,17			100,00	chalcopryrite
			3,47		100,00	fluorapatite
					99,99	apatite
					100,00	apatite
					99,97	apatite
					100,00	apatite
					99,99	K-feldspar
					99,99	K-feldspar
					100,01	K-feldspar
					100,01	K-feldspar
					100,01	albite
					100,01	K-feldspar
					100,00	K-feldspar
					100,00	Al-Fe-silicate phase
					100,00	albite
					100,00	K-feldspar
					100,00	K-feldspar
					100,00	crystalline silica
				76,48	100,00	Al-Fe-silicate phase
					100,00	calcite
			4,76		100,00	fluorapatite
					100,00	Al-Fe-silicate phase
					100,00	Al-Fe-silicate phase
			5,69		100,00	fluorbritholite-(Ce)
					100,01	monazite-(Ce)

багатофазового включення (рис. 2, *b*), в якому апатит асоціює з халькопіритом, епідотом і аланітом, причому ці мінерали формують майже концентричні смуги довкола аланіту, що вказує на розшарування розплаву, яке мало місце всередині включення. Контакт між апатитом і халькопіритом згладжений, як це спостерігається між рідинами. У зовнішній зоні кристалів циркону трапляються протогенетичні включення апатиту. Це — жердиноподібні індивіди, розташовані паралельно граням призми {100} циркону (рис. 3), іноді з прилиплими фазами іншого складу. Форма індивідів, властива кристалам апатиту, свідчить про їх кристалізацію за межами циркону і подальше захоплення пірамідою його росту. У цій же зоні можна побачити голчасті виділення апатиту на кшталт ексклюційних, що перетинають зону у напрямках, паралельних призмі і дипіраміді кристала-господаря. У генетичному плані це епігенетичні утворення — продукти розпаду ймовірного твердого розчину.

За даними електронно-зондового мікроаналізу (табл. 2) фосфат із включень близький за складом до флуорапатиту, збагаченого на *REE*. Сума  $REE_2O_3$  в апатиті понад 12 мас. %. Оскільки сам циркон за даними того ж аналізу містить не більше 0,01 мас. %  $REE_2O_3$ , дані аналізу апатиту не можуть бути завищеними за рахунок матриці. Окрім *REE*, близький до апатиту фосфат містить надлишок інших неформульних компонентів.

Разом із мінеральними фазами, які можна діагностувати як той чи інший мінеральний вид, аналізи зафіксували у включеннях тверді фази, гомогенні за збільшень електронного мікроскопа, діагностика яких не настільки однозначна (табл. 3). Дві карбонатні фази, різною мірою збагачені на F, *REE* і Ca, ми діагностували як бастнезит-(Ce) і паризит-(Ce) відповідно. Ці мінерали трапляються у включеннях в асоціації з кварцом і апатитом (рис. 4, *a*). В інших включеннях (рис. 4, *b*) аналізи зафіксували *REE* фази, збагачені на P, одна з яких наближена до монациту, інша — до бритоліту.

Найчастіше трапляються включення Al-Fe-силікатного складу. Відсутність лугів і мізерна частка Ca не дає змогу віднести ці фази ні до піроксенів, ні до амфіболів. Залежно від вмісту Al, склад одних наближається до фаяліту, склад інших — до альмандину. Причому вміст глинозему у межах включення змінюється в декілька разів. Al-Fe-силікатна фаза асоціює у вклю-

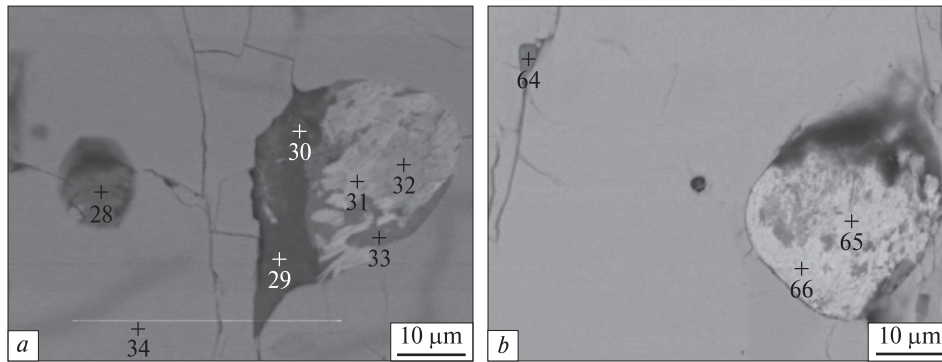


Рис. 4. Включення сольових і Fe-силікатного розплавів у цирконі: *a* — багатофазове включення з *REE* карбонатами і сингенетичне йому включення з Fe-силікатом; *b* — багатофазове включення з *REE*-фосфатними фазами і сингенетичне йому включення з Fe-силікатом. *BSE*-зображення. Точки аналізу (відповідають номерам аналізів у табл. 3): 28, 64 — Fe-силікатна фаза; 29, 30 — кварц; 31 — бастнезит-(Ce); 32 — паризит-(Ce); 33 — флуорапатит; 65 — флуорбритоліт-(Ce); 66 — монацит-(Ce); 34 — циркон

Fig. 4. The inclusions of salt and Fe-silicate melts in zircon: *a* — multi-phase inclusion with *REE*-carbonates and syngenetic inclusion with Fe-silicate; *b* — multi-phase inclusion with *REE*-phosphate phases and syngenetic inclusion with Fe-silicate. *BSE*-images. Points of analyses (corresponds to the analysis numbers in Table 3): 28, 64 — Fe-silicate phase; 29, 30 — quartz; 31 — bastnaesite-(Ce); 32 — parisite-(Ce); 33 — fluorapatite; 65 — fluorbritholite-(Ce); 66 — monazite-(Ce); 34 — zircon

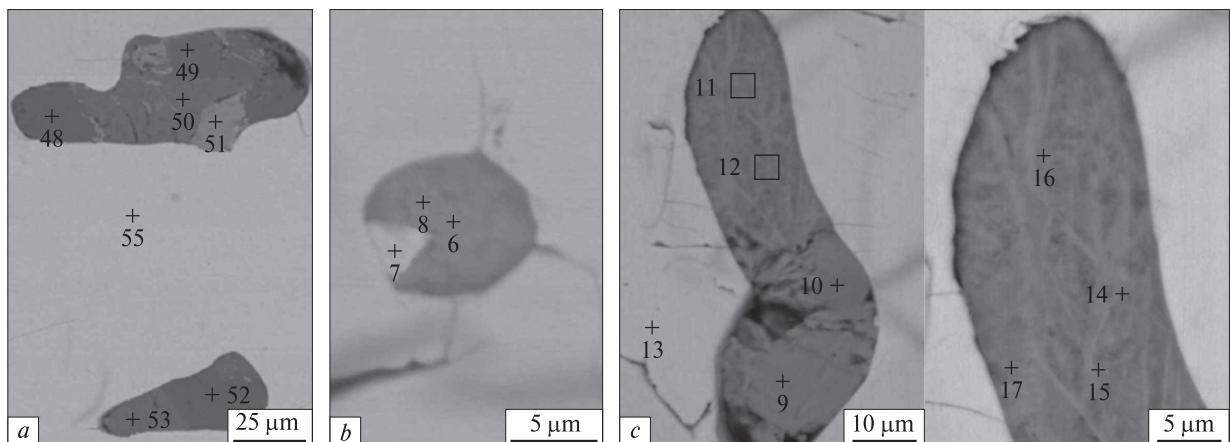


Рис. 5. Включення лейкократового лужносилікатного (*a*), меланократового Fe-силікатного (*b*) і силікатно-сольового (*c*) розплавів у цирконі. *BSE*-зображення. Точки аналізу (відповідають номерам аналізів у табл. 3): 7 — халькопірит; 11, 14, 16, 17, 51 — Fe-силікатна фаза; 6, 8, 12, 15 — Al-Fe-силікатна фаза; 9, 10 — апатит; 48, 52 — альбіт; 49, 50, 53 — калішпат; 13, 55 — циркон

Fig. 5. The inclusions of leucocratic alkaline-silicate (*a*), melanocratic Fe-silicate (*b*) and silicate-salt (*c*) melts in zircon. *BSE*-images. Analysis points (corresponds to the analysis numbers in Table 3): 7 — chalcopyrite; 11, 14, 16, 17, 51 — Fe-silicate phase; 6, 8, 12, 15 — Al-Fe-silicate phase; 9, 10 — apatite; 48, 52 — albite; 49, 50, 53 — K-feldspar; 13, 55 — zircon

ченнях з лужними польовими шпатами, апатитом, халькопіритом (рис. 5), а також утворює однофазові включення (рис. 4). Порівняно часто трапляється асоціація Fe-силікатної фази з сульфідом Cu і Fe. Специфічне розташування фаз у включенні не викликає сумнівів щодо утворення їх із єдиного фемічного розплаву (рис. 5, *b*). Змінний склад Fe-силікатної фази, особливо щодо вмісту Al (рис. 5, *b*), дає змогу вважати її не мінералом, а продуктом загартування досить примітивного за складом феміч-

ного розплаву. Про початково високу температуру магматичного розплаву (1200—1300 °C) свідчать дані гомогенізації первинних включень [9] і парагенезис мінералів у великовисхідських сієнітах: найпоширеніші в них олівін та піроксен. Зазначимо, що раніше [9] також відзначали різноманітні склуваті фази як компоненти багатофазових включень у цирконі. Усі включення з фемічним розплавом, на відміну від включень лейкократового силікатного або сольового, оточені тріщинками різного

масштабу. Ймовірною причиною їх виникнення могло бути окиснення Fe, як це допускали [4] для тріщин, утворених довкола метаміктних мінералів. Оскільки окиснення всередині циркону слабше, то й масштаб утворених тріщин незначний.

Включення ще одного складу заслуговують на увагу, хоча вони не мають значного поширення. Окрім кварцу, який перебуває у включеннях або в асоціації з калішпатом і альбітом, або з *REE*-карбонатами (рис. 4, *a*), аналізи зафіксували одне включення майже мономінерального кремнезему з невеликою (2%) домішкою K, Al і Fe (табл. 3, точка 56). Воно має лінзоподібну форму і розташоване поблизу внутрішньої тріщинки в цирконі. Ще ближче до неї розміщене включення Fe-силікатної фази, а в тріщині — кальциту. Раніше повідомляли [4] про включення дисперсного кварцу у цирконі, що ймовірно концентрується у внутрішніх тріщинах. Довкола циркону і виділень бритаоліту, а також у тріщинах, що пронизують сієніти, неодноразово спостерігали облямівки блідо-зеленого ізоτροпного силікату [5]. Вилучений в одному місці синьо-зелений нещільний мінеральний агрегат, ізоτροпний і блідозелений у прохідному світлі, виявився сумішшю тонкодисперсних індивідів кварцу, калішпату і чорної невизначеної фази. Вочевидь, включення зафіксували подібний тонкодисперсний агрегат всередині кристалів циркону.

Отже, за винятком прото- і епігенетичних включень апатиту у периферійних ділянках кристалів, всі мінеральні включення, виявлені нами у цирконі великовисківських сієнітів, можна розглядати як продукти кристалізації законсервованих розплавів. Серед них є включення силікатних і сольових розплавів. Своєю чергою серед силікатних є включення лейкократового і фемічного розплавів. Унаслідок кристалізації першого утворилися калішпат і альбіт, місцями до яких подеколи приєднуються кварц або Fe-силікат. Фемічний розплав став материнським для амфіболу, однак найчастіше загартовувався у вигляді включень Fe-збагаченого скла. Хоча, можливо, ми маємо справу не зі склом, а, як у випадку включень кремнезему, з тонкодисперсним агрегатом кількох Fe-вмісних мінералів, що можна підтвердити лише за допомогою методів дифракції. Включення сольових розплавів також неоднорідні: в одних переважає фосфатний компо-

нент, у інших — карбонатний. *REE* більше концентруються у сольових розплавах.

Кристали циркону могли захопити включення розплаву ззовні, з магми, або вони утворились усередині кристала внаслідок сегрегації рухомих домішок, захоплених під час швидкої кристалізації. Найбільші з включень, розмір яких сягає 1/5 ширини кристалів мінералу-господаря, без сумніву належать до первинних, що були захоплені під час кристалізації циркону з магми. Захоплений у них розплав, як правило, багатокомпонентний, після його кристалізації у включеннях утворилося декілька мінеральних фаз (рис. 2, *b*; 4; 5, *a* і *b*). Дуже дрібні включення, на 2—3 порядки менші за розміри кристала-господаря, найімовірніше є результатом сегрегації рухомих домішок усередині кристала невдовзі після його утворення. Очевидно, що активна фаза процесу сегрегації домішок відбувалася близько до температури кристалізації циркону. За наявними класифікаціями це вже вторинні включення.

Складніше генетично класифікувати включення, проміжні за розміром. Однак незалежно від генезису, всі включення у цирконі свідчать про значну гетерогенізацію сієнітового розплаву. Навіть ураховуючи той факт, що кристали відібрані із різних тіл і включення у них відображають еволюційну зміну розплаву на тлі зниження температури і коливання тиску, неоднорідність магми є незаперечною. Вона спричинена незмішуваністю між лейкократовим лужносилікатним (салічним) і меланократовим Fe-силікатним (фемічним) розплавами, з одного боку, та між силікатними (салічним або фемічним) і сольовими розплавами, з іншого. Причому незмішуваність існувала і на рівні макросистеми (у магматичному розплаві, як про це свідчать первинні включення), і на рівні мікросистеми (всередині кристалів циркону, як вказують вторинні включення). Підтвердженням тому є співіснування в одній зоні кристала різних за складом первинних включень (рис. 1 і 4) або ознаки розшарування розплаву у межах включення (рис. 2, *b*).

Подібна незмішуваність, що існувала між силікатними і сольовим (фторидним) розплавом, вперше відзначена для лужнопольовошпатових сієнітів Азовського штоку. Там вона зафіксована первинними включеннями у цирконі [3, 17] та вторинними включеннями у флюориті й польовому шпаті [1]. Результати дослідження мінеральних включень у цирконі Ве-



ликовисківського масиву не лише засвідчили високий ступінь неоднорідності сієнітового розплаву, вони надали факти щодо існування незмішуваності між силікатним й іншими (окрім фторидного) сольовими розплавами, зокрема, фосфатним і карбонатним. Отримані нами дані підтвердили висновки, зроблені попередниками [9], щодо неоднорідності середовища кристалізації циркону з сієнітів Корсунь-Новомиргородського плутону, доповнили їх та систематизували.

Мінерали, що викристалізувалися всередині мінералу-господаря із залишкового розплаву, не ідентичні таким за межами циркону. Мінеральний склад у включеннях дещо відрізняється від такого породи (табл. 1). У включеннях не виявлено мінералів з  $\text{Fe}^{3+}$  (на кшталт магнетиту або гетиту), а також збагачених на  $\text{H}_2\text{O}$  видів. Натомість у включеннях діагностовано низку водорозчинних хлоридів. Можна вважати, що у включеннях частіше трапляються досить рідкісні мінерали сієнітового масиву — флюорит, кальцит і REE карбонати. І зовсім незрозуміло, чому халькопірит, що порівняно часто є складовою включень у цирконі, досі не виявлено серед акцесорних мінералів сієнітів. Мінеральний склад включень у цирконі зайвий раз підтвердив думку [10], що законсервовані у мінералах тверді фази перспективні щодо відкриття нових видів.

**Висновки.** 1. Усі мінеральні фази, виявлені всередині кристалів циркону з великовисківських сієнітів, за винятком прото- й епігенетичних включень апатиту, належать до продуктів кристалізації законсервованого магматичного розплаву. Вони кристалізувалися дещо пізніше мінералу-господаря, що пояснює яким чином більш низькотемпературні мінерали виявилися всередині циркону.

2. Розмаїтий склад включень законсервованих розплавів свідчить про незмішуваність між силікатними розплавами — лейкократовим (салічним) і меланократовим (фемічним), а також між силікатними і сольовими розплавами, що існувала на рівнях макросистеми (у сієнітовій магмі) і мікросистеми (всередині кристалів циркону). Набір мінеральних фаз у включеннях частково відрізняється від такого породи.

3. Вивчення твердих включень у цирконі, як і в інших мінералах, переростає у важливе генетичне і практичне завдання. Мінеральні включення дають змогу виявити законсервований мінеральний парагенезис циркону. Окрім того, вони можуть бути джерелом для пошуку нових мінеральних видів, тому повинні бути об'єктами прискількивого дослідження.

*Автори вдячні С.Г. Кривдіку за надані для дослідження зразки з великовисківських сієнітів, а також С.І. Курилу за допомогу у виконанні електроннозондового аналізу.*

## ЛІТЕРАТУРА

1. Азовское редкоземельное месторождение Приазовского мегаблока Украинского щита (геология, минералогия, геохимия, генезис, руды, комплексные критерии поисков, проблемы эксплуатации) / Е.М. Шеремет, В.С. Мельников, С.Н. Стрекозов, Н.А. Козар, Д.К. Возняк, А.А. Кульчицкая, С.Г. Кривдик, Б.В. Бородыня, Т.П. Волкова, Е.В. Седова, А.А. Омельченко, Ю.И. Николаев, Л.Д. Сетая, Н.Г. Агаркова, Е.Е. Гречановская, Н.В. Фоций, В.Н. Екатериненко. Донецк: Ноулидж, 2012. 374 с.
2. Вишневецький О.А., Квасниця В.М., Квасниця І.В., Шумлянський Л.В., Гурненко І.В. Циркон із білокоровицьких протерозойських пісковиків (кристаломорфологія, анатомія, хімічний склад, мінеральні включення, генезис). *Записки УМТ*. 2015. **12**. С. 88—102.
3. Возняк Д.К., Соболев В.Б., Кульчицька Г.О., Бельський В.М., Галабурда Ю.А. Вміст цирконію і рідкісних земель у природно й експериментально загартованих стеклах первинних магматичних включень у цирконі рудної зони Азовського Zr-REE родовища (Приазовський мегаблок Українського щита). *Допов. НАН України*. 2012. № 3. С. 110—117.
4. Герасимець І.М., Кульчицька Г.О., Гречановська О.Є. Особливості циркону з Великовисківського сієнітового масиву (Український щит). *Мінерал. журн.* 2018. **40**, № 2. С. 17—26. doi: <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.02.017>
5. Герасимець І.М., Кульчицька Г.О., Бельський В.М. Особливості умов утворення метаміктних мінералів у лужнополювошпатових сієнітах Українського щита. *Мінерал. журн.* 2019. **41**, № 1. С. 35—48. doi: <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.01.035>
6. Квасниця В.М., Вишневецький О.А., Квасниця І.В., Гурненко І.В. Дипірамідалні кристали циркону із лужних порід Приазов'я. *Мінерал. журн.* 2016. **38**, № 3. С. 9—23. doi: <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.38.03.009>
7. Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Петрологія щелочных пород Украинского щита. Киев: Наук. думка, 1990. 407 с.
8. Кривдік С.Г., Безсмолова Н.В. Петрологічні та геохімічні особливості сієнітів Великовисківського масиву (Корсунь-Новомиргородський плутон, Україна). *Геол. журн.* 2011. № 3. С. 39—45.

9. Крочук В.М., Легкова Г.В., Галабурда Ю.А., Орса В.И., Усова Л.В. Кристаллогенезис циркона из сиенитов Корсунь-Новомиргородского плутона (Украинский щит). *Минерал. журн.* 1989. **11**, № 6. С. 18—29.
10. Кульчицька Г.О., Пономаренко О.М., Черниш Д.С. Чому в Україні не відкривають нові мінерали? *Минерал. журн.* 2019. **41**, № 1. С. 15—22. doi: <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.01.015>
11. Курило С.І., Степанюк Л.М., Зюльцле О.В., Зюльцле В.В. Мінеральні включення в кристалах циркону порід Брусилівської шовної зони. *Записки УМТ.* 2013. **10**. С. 46—54.
12. Katayama I., Maruyama S. Inclusion study in zircon from ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Kokchetav massif: an excellent tracer of metamorphic history. *J. Geol. Soc.* 2009. **166**. P. 783—796. doi: <https://doi.org/10.1144/0016-76492008-019>
13. Kerrich R., King R. Hydrothermal zircon and baddeleyite in Val-d'Or Archean mesothermal gold deposits: characteristics, compositions, and fluid-inclusion properties, with implications for timing of primary gold mineralization. *Canad. J. Earth Sci.*, 1993. **30**. P. 2334—2351. doi: <https://doi.org/10.1139/e93-203>
14. Liu J., Ye K., Maruyama S., Cong B., Fan H. Mineral Inclusions in Zircon from Gneisses in the Ultrahigh-Pressure Zone of the Dabie Mountains, China. *The Journal of Geology*. 2011. **109**, № 4. P. 523—535. doi: <https://doi.org/10.1086/320796>
15. Massonne H.-J., Nasdala L. Characterization of an early metamorphic stage through inclusions in zircon of a diamondiferous quartzofeldspathic rock from the Erzgebirge, Germany. *Amer. Miner.* 2003. **88**. P. 883—889. doi: <https://doi.org/10.2138/am-2003-5-618>
16. Spandler C., Hermann J., Rubatto D. Exsolution of thortveitite, yttrialite, and xenotime during low-temperature recrystallization of zircon from New Caledonia, and their significance for trace element incorporation in zircon. *Amer. Miner.* 2004. **89**. P. 1795—1806. doi: <https://doi.org/10.2138/am-2004-11-1226>
17. Voznyak D., Kulchytska H., Vyshnevskiy O., Ostapenko S. Sing of Magma Liquefaction in Mineral of the Azov Zr-REE Deposit (Ukrainian Shield). *Alkaline Rocks: Petrology, Mineralogy, Geochemistry: Sci. conf. dedicated to the Memory of J.A. Morozewicz (Kyiv, 19—21 Sept., 2010)*, M.P. Semenenko Inst. Geochem., Mineral. and Ore Formation of the NAS of Ukraine. Kyiv, 2010. P. 67—68.

Надійшла 05.04.2019

## REFERENCES

1. Sheremet, E.M., Melnikov, V.S., Strekozov, S.N., Kozar, N.A., Voznyak, D.K., Kulchytska, H.O., Kryvdik, S.G., Borodnyia, B.V., Volkova, T.P., Sedova, E.V., Omelchenko, A.A., Nikolaev, I.Yu., Setaya, L.D., Agarkova, N.G., Grechanovskaya, E.E., Foshchii, N.V. and Ekaterinenko, V.N. (2012), *The Azov rare-earth deposit of the Azov Sea region megablock of Ukrainian Shield (geology, mineralogy, geochemistry, genesis, ores, integrated exploration criteria, problems of exploitation)*, Noulidzh press, Donetsk, UA, 374 p.
2. Vyshnevskiy, O.A., Kvasnytsya, I.V., Shumlyanskyy, L.V. and Gurnenko, I.V. (2015), *Zap. Ukr. Mineral. tov-va*, Vol. 12, Kyiv, UA, pp. 88-102.
3. Voznyak, D.K., Sobolev, V.B., Kulchytska, H.O., Belskyi, V.M. and Galaburda, Yu.A. (2012), *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 3, Kyiv, UA, pp. 110-117.
4. Gerasimets, I.N., Kulchytska, H.O. and Grechanovska, O.Ye. (2018), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 40, No. 2, Kyiv, UA, pp. 17-26. doi: <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.02.017>
5. Gerasimets, I.N., Kulchytska, H.O. and Belskyi, V.M. (2019), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 41, No. 1, Kyiv, UA, pp. 35-48. doi: <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.01.035>
6. Kvasnytsya, V.M., Vyshnevskiy, O.A., Kvasnytsya, I.V. and Gurnenko, I.O. (2016), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 38, No. 3, Kyiv, UA, pp. 9-23. doi: <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.38.03.009>
7. Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1990), *Petrologiya shchelochnykh porod Ukrainskogo shchita*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 408 p.
8. Kryvdik, S.G. and Bezsmolova, N.V. (2011), *Geol. Journ.*, No. 3, Kyiv, UA, pp. 39-45.
9. Krochuk, V.M., Lehkova, H.V., Galaburda, Yu.A., Orsa, V.I. and Usova, L.V. (1989), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 11, No. 6, Kyiv, UA, pp. 18-29.
10. Kulchytska, H.O., Ponomarenko, O.M. and Chernysh, D.S. (2019), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 41, No. 1, Kyiv, UA, pp. 15-22. doi: <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.01.015>
11. Kurylo, S.I., Stepanyuk, L.M., Zjultsle, O.V., Zjultsle, V.V. (2013), *Zap. Ukr. Mineral. tov-va*, Vol. 10, Kyiv, UA, pp. 46-54.
12. Katayama, I. and Maruyama, S. (2009), *J. Geol. Soc.* Vol. 166, pp. 783-796. doi: <https://doi.org/10.1144/0016-76492008-019>
13. Kerrich, R. and King, R. (1993), *Canad. J. Earth Sci.*, Vol. 30, pp. 2334-2351. doi: <https://doi.org/10.1139/e93-203>
14. Liu, J., Ye, K., Maruyama, S., Cong, B. and Fan, H. (2011), *The Journal of Geology*, Vol. 109, No. 4, pp. 523-535. doi: <https://doi.org/10.1086/320796>
15. Massonne, H.-J. and Nasdala, L. (2003), *Amer. Miner.*, Vol. 88, pp. 883-889. doi: <https://doi.org/10.2138/am-2003-5-618>
16. Spandler, C., Hermann, J. and Rubatto, D. (2004), *Amer. Miner.*, Vol. 89, pp. 1795-1806. doi: <https://doi.org/10.2138/am-2004-11-1226>

17. Voznyak, D., Kulchytska, H., Vyshnevskiy, O. and Ostapenko, S. (2010), *Abstr. volume Sci. conf., dedicated the memory of J.A. Morozewicz, 19-21 Sept., 2010*, M.P. Semenenko Inst. Geochem., Mineral. and Ore Formation of the NAS of Ukraine, Kyiv, UA, pp. 67-68.

Received 05.04.2019

*А.А. Кульчицкая, И.Н. Герасимец, А.А. Вишневский, В.Н. Бельский*

Институт геохимии, минералогии и рудообразования

им. Н.П. Семенов НАН Украины

03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34

E-mail: kulchechanna@gmail.com

#### МИНЕРАЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ЦИРКОНА ИЗ ВЕЛИКОВЫСКОВСКОГО СИЕНИТОВОГО МАССИВА (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)

С помощью методов электронной микроскопии и электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа исследованы твердофазные включения в кристаллах циркона из сиенитов Великовысковского массива (Корсунь-Новомиргородский плутон). *Цель работы* — определение особенностей химического состава включений и условий захвата их кристаллами циркона. В цирконе диагностированы включения флуорапатита, калишпата, альбита, кварца, халькопирита, *REE*-карбонатов, фторбритолита-(Ce), монацита-(Ce), а также Al-Fe-силикатной фазы. Обнаружено, что за исключением прото- и эпигенетических включений апатита, все минеральные фазы, диагностированные внутри кристаллов циркона, принадлежат к продуктам кристаллизации законсервированного магматического расплава. Они кристаллизовались несколько позже, чем минерал-хозяин. Это объясняет, как более низкотемпературные минералы оказались внутри циркона. Разный состав включений законсервированных расплавов свидетельствует о существовании несмешиваемости между силикатными расплавами — лейкократовым (салическим) и меланократовым (фемическим), а также между силикатными и солевыми расплавами. Несмешиваемость существовала и на уровне макросистемы (в сиенитовой магме), и на уровне микросистемы (внутри кристаллов циркона). Полученные данные дали возможность подтвердить выводы предшественников о неоднородности среды кристаллизации циркона в сиенитах плутона, дополнить и систематизировать их. Набор минеральных фаз из включений в цирконе частично отличается от такового великовысковских сиенитов, что делает минеральные фазы в кристаллах перспективными для поиска новых минеральных видов.

**Ключевые слова:** циркон, минеральные включения, несмешиваемость расплавов, Великовысковский массив.

*H.O. Kulchytska, I.M. Gerasimets, O.A. Vyshnevskiy, V.M. Belskyi*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,

Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine

34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: kulchechanna@gmail.com

#### MINERAL INCLUSIONS IN ZIRCON FROM THE VELYKA VYSKA SYENITE MASSIF, UKRAINIAN SHIELD

Mineral inclusions in zircon crystals from syenites of the Velyka Vyska massif (Korsun-Novomyrhorod pluton) were investigated by electron microscopy and X-ray microprobe analysis. The aim of the research was to determine chemical composition of inclusions and conditions of their enclosing by zircon crystals. Fluorapatite, K-feldspar, albite, quartz, chalcopyrite, *REE*-carbonates, fluorbritholite-(Ce), monazite-(Ce), and Al-Fe-silicate phases are identified as inclusions in zircon. With the exception of proto- and epigenetic inclusions of apatite, all other mineral phases identified in zircon crystals are products of crystallization of a conserved magmatic melt. They are crystallized slightly later than the host mineral which explains how the lower-temperature minerals were captured by zircon. The diverse composition of the inclusions of preserved melts indicates the immiscibility between leucocratic (salic) and melanocratic (mafic) silicate melts as well as between silicate and salt melts. Immiscibility existed at both macro (in syenitic magma) and micro levels (in zircon crystals). The obtained data have confirmed the conclusions made by precursors about the heterogeneity of the environment of zircon crystallization from the syenites of pluton, supplemented and systematized them. The list of mineral phases from inclusions in zircon is partially different from those of Velyka Vyska syenites that makes mineral phases in crystals promising for the search of new mineral species.

**Keywords:** zircon, mineral inclusions, immiscibility of melts, Velyka Vyska massif.